

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P23072-P0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/03581	国際出願日 (日.月.年) 01.06.00	優先日 (日.月.年) 04.06.99
出願人(氏名又は名称) 松下電器産業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 4/00-4/04、4/36-4/62、10/36-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 917224, A1 (WILSON GREATBATCH LTD.), 19.5月. 1999 (19.05.99), claims, [0018], [0035]段落 & JP, 11-219711, A (ウイルソン グレイトバッチ リミテッド), 10.8月. 1999 (10.08.99), 【特許請求の範囲】及び【0018】、【0035】段落	1-8
X	JP, 10-255839, A (松下電器産業株式会社), 25.9月. 1998 (25.09.98), 【0006】～【0009】 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.08.00

国際調査報告の発送日

29.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅正之



4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 11-233140, A (ソニー株式会社), 27.8月.1999 (27.08.99) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 4-184870, A (三菱油化株式会社), 1.7月.1992 (01.07.92) (ファミリーなし)	1-8
A	WO, 99/18621, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 15.4月.1999 (15.04.99), 第8頁第2行~第9頁第12行 & AU, 9629298, A	1-8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年12月14日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/76016 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03581

(22) 国際出願日: 2000年6月1日 (01.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/158615 1999年6月4日 (04.06.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(TAKEZAWA, Hideharu) [JP/JP]; 〒576-0021 大阪府交野市妙見坂3-6-305 Osaka (JP). 美藤靖彦 (BITO, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒587-0032 大阪府南河内郡美原町さつき野東3-21-19 Osaka (JP). 松田宏夢 (MATSUDA, Hiromu) [JP/JP]; 〒666-0261 兵庫県川辺郡猪名川町松尾台2-1-11 L209 Hyogo (JP). 豊口B徳 (TOYOGUCHI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒581-0003 大阪府八尾市本町2-9-4 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武澤秀治

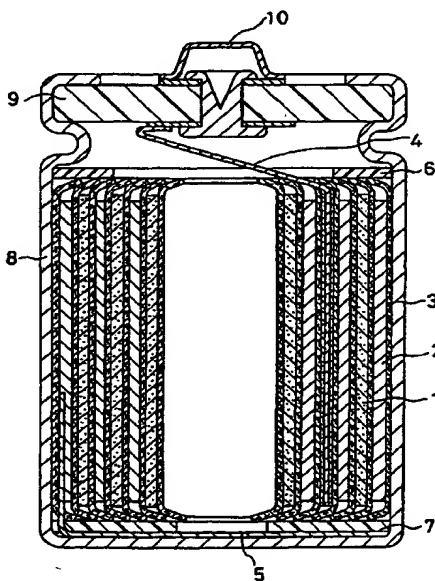
添付公開書類:

— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS LIQUID ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池およびその製造方法



(57) Abstract: A non-aqueous liquid electrolyte secondary cell having a positive electrode capable of charging and discharging, a non-aqueous liquid electrolyte containing a Li salt and a negative electrode capable of charging and discharging, wherein at least one member of the positive electrode, the non-aqueous liquid electrolyte and the negative electrode contains at least one compound selected from the group consisting of an ester of phosphoric acid having three aliphatic hydrocarbon groups each having seven to twelve carbon atoms, an ester of phosphoric acid having two aliphatic hydrocarbon groups or aromatic hydrocarbon groups

[続葉有]

WO 00/76016 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

each having one to twelve carbon atoms, and an ester of phosphoric acid having one aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group having one to twelve carbon atoms. In the secondary cell, the reaction of the non-aqueous liquid electrolyte and an electrode thereof is suppressed, and the fact results in the suppression of the decrease in discharging capacity due to charge-discharge cycles and in cell characteristics during storage at a high temperature.

(57) 要約:

非水電解液二次電池において、非水電解液と電極との反応を抑制することにより、充放電サイクルに伴う放電容量の低下および高温保存時における電池特性の低下を抑える。

非水電解液二次電池の充放電可能な正極、Li塩を含有する非水電解液および充放電可能な負極の少なくとも1つに、3つの炭素数7～12の脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステル、2つの炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を有するリン酸エステルおよび1つの炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を有するリン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させる。

## 明 細 書

## 非水電解液二次電池およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、高エネルギー密度の非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。

## 背景技術

リチウムやナトリウムなどのアルカリ金属を負極に用いた非水電解液二次電池は、起電力が高い。また、その電池は、従来のニッケルカドミウム蓄電池や鉛蓄電池に比べて、高エネルギー密度を有する。特に、Liを負極に用いた非水電解液二次電池について、多くの研究がなされている。しかし、アルカリ金属を負極に用いると、充電時にデンドライトが発生する。そして、短絡を起こし易く、信頼性の低い電池となる。

そこで、リチウムと、アルミニウムまたは鉛との合金を負極に用いることが検討されている。これらの合金を負極に用いると、充電でリチウムが負極の合金中に吸蔵される。したがって、デンドライトが発生せず、信頼性の高い電池となる。しかし、その合金の放電電位は、金属リチウムに比べて、約0.5 V貴である。したがって、電池の電圧も0.5 V低下し、電池のエネルギー密度も低下する。

一方、黒鉛などの炭素材料およびリチウムからなる層間化合物を活物質として含む負極の研究がなされている。前記負極を用いた電池は、リチウムイオン二次電池として実用化されている。前記層間化合物では、充電でリチウムが炭素層の間に入るため、デンドライトは発生しない。さらに、前記負極は、放電電位が金属リチウムに比べて、約0.1 V貴

なだけであり、電池の電圧低下が小さい。しかし、炭素材料が黒鉛の場合、充電で炭素層の間に入れるリチウムの量の上限は、理論上、炭素原子数の6分の1の量である。また、その場合、電気容量は $372 \text{ Ah/kg}$ である。そこで、前記容量を超え得る、黒鉛よりも結晶性の低い炭素材料ならびに種々の合金および金属酸化物が提案されている。

また、非水電解液二次電池の高容量化および高性能化に伴い、主に非水電解液二次電池の難燃性および信頼性を向上させるために、非水電解液にリン酸エステルを添加することが提案されている（例えば、特開平4-184870号公報、特開平8-111238号公報、特開平9-180721号公報および特開平10-55819号公報）。具体的には、リン酸の3つの水酸基を4以下の炭素数を有する脂肪族炭化水素基で置換して得られるリン酸エステルを、多量に非水電解液に含有させることが提案されている。

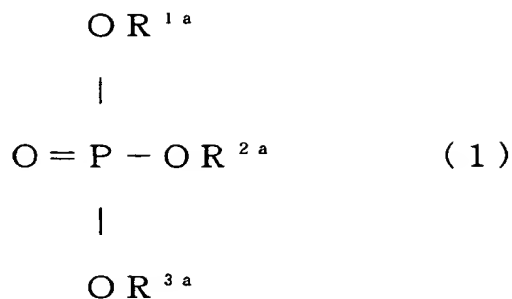
高容量な負極活物質の出現は、放電容量の大きな非水電解液二次電池を実現させたが、その結果、次の問題を生じている。すなわち、電極の単位重量または単位体積あたりの容量が増加すると、充放電サイクルの進行に伴う電極上での非水電解液の分解が起こり、放電容量が次第に低下する。また、充電状態の電池を高温で保存した場合、電極上で非水電解液の分解反応や劣化反応が起こる。そして、電池特性が低下する。

本発明は、非水電解液と電極との反応を抑制することにより、充放電サイクルに伴う放電容量の低下および高温保存時の特性低下を抑えた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

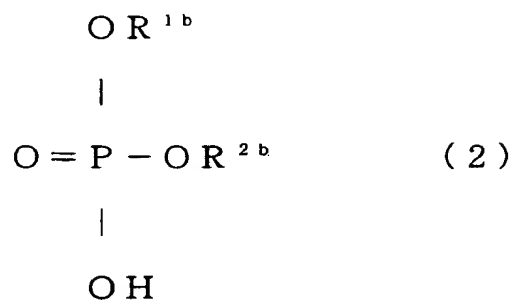
#### 発明の開示

本発明は、充放電可能な正極と、リチウム塩を含有する非水電解液と、充放電可能な負極とからなり、前記正極、前記非水電解液および前記負

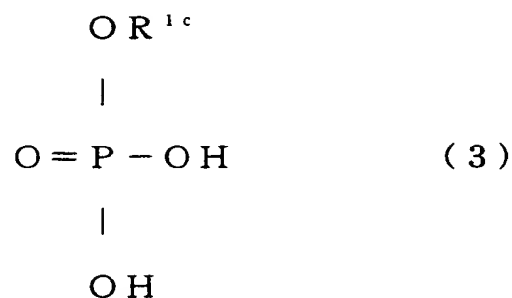
極の少なくとも 1 つが、一般式 (1) :



(ただし、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ は、独立して炭素数 7 ~ 12 の脂肪族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステル、一般式 (2) :



(ただし、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{2b}$ は、独立して炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステルおよび一般式 (3) :



(ただし、 $\text{R}^{1c}$ は炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含有する非水電解液二次電池に関する。

前記一般式 (1) において $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ よりなる群から選ばれた少なくとも 2 つが互いに同一であり、かつ／または前記一般式

(2) において  $R^{1b}$  および  $R^{2b}$  が互いに同一であることが好ましい。

また、本発明は、前記正極、前記非水電解液および前記負極の少なくとも1つが、前記一般式(1)で表されるリン酸エステル、前記一般式(2)で表されるリン酸エステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸エステル(ただし、前記一般式(1)～(3)において  $R^{1a}$ 、 $R^{2a}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^{2b}$  および  $R^{1c}$  は同じ炭素数を有する。)よりなる群から選ばれた少なくとも2種のリン酸エステル混合物を含有する非水電解液二次電池に関する。

前記混合物中での各リン酸エステルの体積比率は、30体積%以上であることが好ましい。

前記リン酸エステル混合物は、特に、前記一般式(2)で表されるリン酸エステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸エステル(ただし、前記一般式(2)および(3)において  $R^{1b}$ 、 $R^{2b}$  および  $R^{1c}$  は同じ炭素数を有する。)の混合物であることが好ましい。さらに、 $R^{1b}$ 、 $R^{2b}$  および  $R^{1c}$  は同じ基であることが好ましい。

本発明は、また、前記正極、前記非水電解液および前記負極の少なくとも1つが、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェートおよびモノドデシルホスフェートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のリン酸エステルを含有する非水電解液二次電池に関する。

なかでも、前記正極、前記非水電解液および前記負極の少なくとも1

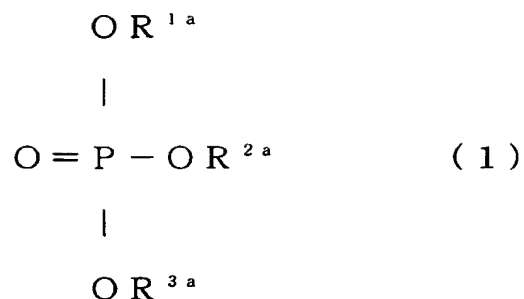
つが、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェートおよびジドデシルホスフェートよりなる群から選ばれた少なくとも1種ならびにモノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェートおよびモノドデシルホスフェートよりなる群から選ばれた少なくとも1種の混合物を含有することが好ましい。その場合、例えば、ジブチルホスフェートおよびモノブチルホスフェートの混合物のように、前記混合物中のリン酸エステルが有する脂肪族炭化水素基は、同じであることが好ましい。

前記非水電解液は、0.1～20重量%の前記リン酸エステルを含有することが好ましい。

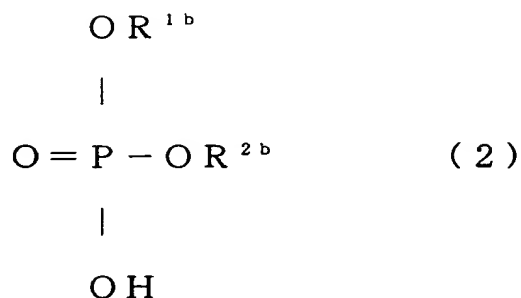
また、前記充放電可能な正極は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ および $\text{LiFeO}_2$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含み、前記充放電可能な負極は、炭素材料、金属リチウム、リチウム合金およびリチウム含有化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。前記リチウム合金は、リチウムの他に、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ および $\text{In}$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、本発明は、活物質、導電剤および結着剤からなる電極合剤を調製する工程、前記電極合剤を集電板に塗布して電極を調製する工程および前記電極および非水電解液を用いて非水電解液二次電池を組み立てる工程からなる非水電解質二次電池の製造方法であって、さらに、前記活物質、前記電極合剤および前記電極の少なくとも1つに、一般式(1)

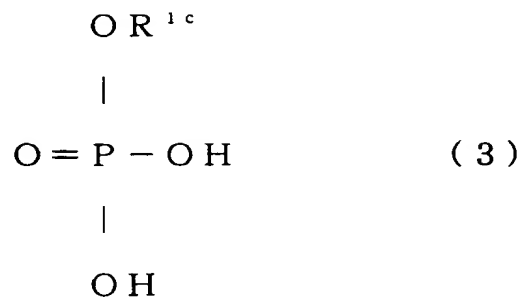
:



(ただし、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ は、独立して炭素数7～12の脂肪族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステル、一般式(2)：



(ただし、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{2b}$ は、独立して炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステルおよび一般式(3)：



(ただし、 $\text{R}^{1c}$ は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種を添加する工程を有する非水電解液二次電池の製造方法に関する。



前記活物質に前記リン酸エステルを添加する場合、活物質と前記リン酸エステルとを直接混合してもよく、活物質を前記リン酸エステルを含む溶液に浸漬させてもよい。

また、前記電極合剤に前記リン酸エステルを添加する場合、電極合剤に前記リン酸エステルを直接混合すればよい。

また、前記電極に前記リン酸エステルを添加する場合、前記電極を前記リン酸エステルまたは前記リン酸エステルを含む溶液に浸漬すればよい。

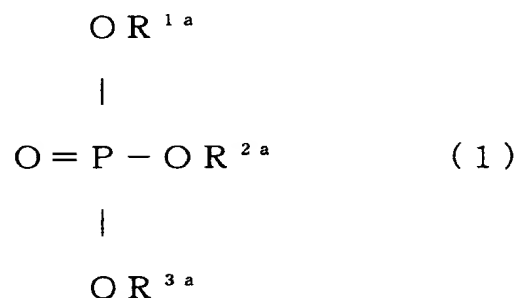
#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の非水電解液二次電池の一例である円筒型非水電解液二次電池の縦断面図である。

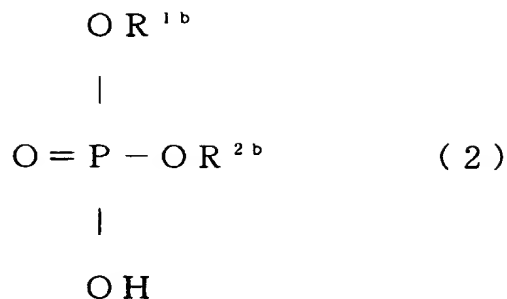
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の非水電解液二次電池は、充放電可能な正極と、Li塩を含有する非水電解液と、充放電可能な負極とを具備し、前記正極、前記非水電解液および前記負極の少なくとも1つが、特定のリン酸エステルを含有することを特徴とするものである。

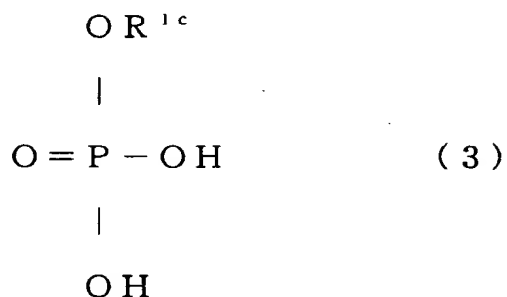
前記リン酸エステルとしては、一般式(1)：



(ただし、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ は、独立して炭素数7～12の脂肪族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステル、一般式(2)：



(ただし、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{2b}$ は、独立して炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステルおよび一般式(3)：



(ただし、 $\text{R}^{1c}$ は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

前記一般式(1)において、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ としては、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などの直鎖脂肪族炭化水素基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などの側鎖を有する脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基などが挙げられる。 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ は、なかでも直鎖脂肪族炭化水素基であることが好ましい。また、好ましくは $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ の2つ以上は互いに同一であり、3つが同一であることがさらに好ましい。

前記一般式(1)で表されるリン酸エステルの具体例としては、例えばトリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニル

ホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記一般式(2)において、 $R^{1b}$ および $R^{2b}$ としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などの直鎖脂肪族炭化水素基、イソプロピル基、tert-ブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基などの側鎖を有する脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。 $R^{1b}$ および $R^{2b}$ は、なかでも炭素数4~12であることが好ましく、 $R^{1b}$ および $R^{2b}$ が互いに同一であることがさらに好ましい。

前記一般式(2)で表されるリン酸エステルの具体例としては、例えばジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、ジフェニルホスフェート、メチルヘキシルホスフェート、エチルヘキシルホスフェート、プロピルヘキシルホスフェート、ブチルヘキシルホスフェート、ペンチルヘキシルホスフェート、ヘプチルヘキシルホスフェート、オクチルヘキシルホスフェート、ノニルヘキシルホスフェート、デシルヘキシルホスフェート、ウンデシルヘキシルホスフェート、ドデシルヘキシルホスフェート、フェニルヘキシルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、イソプロピルヘキシルホスフェートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以

上を組み合わせてもよい。

これらのうちでは、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、ペンチルヘキシルホスフェート、ヘプチルヘキシルホスフェート、オクチルヘキシルホスフェート、ノニルヘキシルホスフェート、デシルヘキシルホスフェート、ウンデシルヘキシルホスフェート、ドデシルヘキシルホスフェートが好ましい。

また、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェートが、さらに好ましい。

前記一般式(3)において、 $R^{1c}$ としては、 $R^{1b}$ および $R^{2b}$ の例として先に示したものが挙げられる。 $R^{1c}$ は、なかでも炭素数が4～12のものが好ましい。

前記一般式(3)で表されるリン酸エステルの具体例としては、例えばモノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノプロピルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノフェニルホスフェートなどが挙げられる。こられは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

これらのうちでは、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェー

ト、モノウンデシルホスフェート、モノドデシルホスフェートが、さらに好ましい。

また、前記一般式（１）で表されるリン酸エステルよりも前記一般式（２）で表されるリン酸エステルの方が好ましく、前記一般式（２）で表されるリン酸エステルよりも前記一般式（３）で表されるリン酸エステルの方が好ましい。

また、前記一般式（１）～（３）のいずれかで表されるリン酸エステルを単独で用いるよりも、異なる一般式で表される複数のリン酸エステルの混合物を用いる方が好ましい。なかでも、前記一般式（３）で表されるリン酸エステルと前記一般式（２）で表されるリン酸エステルの混合物が最も好ましい。この場合、 $R^{1b}$ 、 $R^{2b}$ および $R^{1c}$ は同じ炭素数を有することが好ましく、同じ基であることが、さらに好ましい。

前記混合物中での各リン酸エステルの体積比率は、３０体積％以上であることが好ましく、体積比率がほぼ同一であることが、さらに好ましい。

前記非水電解液は、０．１～２０重量％、さらには０．５～５重量％の前記リン酸エステルを含有することが好ましい。前記重量比率が０．１重量％未満になると、電極上での非水電解液の分解反応や劣化反応を抑制する効果が十分に得られない。一方、前記重量比率が２０重量％を超えると、非水電解液のイオン導電性が損なわれる傾向がある。

リチウム塩を含有する非水電解液は、リチウム塩および溶媒からなる。

前記溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、ジオキソラン、１，３－ジオキソラン、

ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、アセトニトリル、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでもエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートを単独で、または組み合わせて使用することが好ましい。

前記リチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムが有用である。なお、ナトリウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、カルシウム塩なども用いることができる。

前記充放電可能な正極としては、正極活物質、導電剤および結着剤からなる正極合剤を集電板に塗布して得られる正極が挙げられる。

前記正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$  および  $\text{LiFeO}_2$  よりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記充放電可能な負極としては、負極活物質、導電剤および結着剤からなる負極合剤を集電板に塗布して得られる負極が挙げられる。

前記負極活物質としては、炭素材料、金属リチウム、リチウム合金および  $\text{Li}$  含有化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記リチウム合金としては、リチウムスズ合金、リチウムケイ素合金が好ましい。また、前記  $\text{Li}$  含有化合物としては、リチウムスズ

酸化物、リチウム－ケイ素酸化物が挙げられる。

前記導電剤としては、電池性能に悪影響を与えないものを特に限定なく用いることができる。例えば、黒鉛、低結晶性炭素、B、P、N、S、H、Fなどの元素が含まれた炭素材料などを用いることができる。

前記結着剤としては、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリビニルアルコール、澱粉、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン－ブタジエン共重合体（SBR）、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体（EPDM）、スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、SBRなどが好ましい。

正極集電板としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンおよびこれらの合金などを用いることができる。その形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、網、メッシュなどが好ましい。特に、アルミニウム箔が正極用の集電板として好適である。

負極集電板としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンおよびこれらの合金などを用いることができる。その形態としては、正極と同様である。特に、銅箔が負極用の集電板として好適である。

正極および／または負極に前記リン酸エステルを含ませる方法としては、以下の方法1～3が好ましい。

方法1は、活物質に前記リン酸エステルを添加する方法である。この

方法では、活物質に前記リン酸エステルを直接混合すればよい。また、活物質を前記リン酸エステルを含む溶液に浸漬してもよい。なお、前者よりも後者の方が、均一にリン酸エステルを活物質に混合させることができる点で好ましい。

方法1の場合、活物質100重量部に対して、前記リン酸エステル0.01～10重量部、さらには0.1～1.0重量部を添加することが好ましい。

また、活物質をリン酸エステルを含む溶液に浸漬する場合、前記溶液は、0.1～20重量%、さらには0.5～10重量%のリン酸エステルを含有することが好ましい。リン酸エステルを溶かす溶媒には、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンなどが用いられる。

活物質100重量部を浸漬するのに用いる前記溶液の適正量は、100～500重量部である。また、適正な浸漬時間は1分間～12時間である。浸漬後の活物質は、乾燥させてから用いる。

方法2は、活物質、導電剤および結着剤からなる電極合剤に、リン酸エステルを添加する方法である。この方法では、電極合剤を製造するときに、リン酸エステルを他の原料と一緒に混合する。このとき混合しやすいように、*N*-メチルピロリドンなどの溶剤を混合物に適量添加してもよい。電極合剤は、0.1～20重量%、さらには0.5～10重量%のリン酸エステルを含有することが好ましい。

方法3は、集電板に電極合剤を塗布して得られた電極に、リン酸エステルを添加する方法である。この方法では、電極をリン酸エステルまたはリン酸エステルを含む溶液に浸漬すればよい。

電極をリン酸エステルに浸漬する場合、1～60秒間浸漬させることが好ましい。また、電極をリン酸エステルを含む溶液に浸漬する場合、方法1で活物質を浸漬する際に用いる溶液と同じものを用いればよい。



適正な浸漬時間は、1 分間～1 2 時間である。浸漬後の電極は乾燥させてから用いる。

図 1 は、本発明の非水電解液二次電池の一例である円筒型非水電解液二次電池の縦断面図である。この電池は、電極体および電槽 8 から構成されている。

電極体は、正極板 1 と、負極板 2 と、両極板より幅の広い帯状微多孔性ポリプロピレン製セパレータ 3 とからなる。正極板 1 は、スポット溶接で取り付けた芯材と同じ材料からなる正極リード板 4 を有する。また、負極板 2 は、スポット溶接で取り付けた芯材と同じ材料からなる負極リード板 5 を有する。そして、正極板 1、負極板 2 および両極板間に備えられたセパレータ 3 からなる積層体は、捲回されている。そして、電極体の上下それぞれには、ポリプロピレン製の絶縁板 6 および 7 が配されている。

電槽 8 に電極体を挿入後、電槽 8 の上部に段部が形成される。そして、電槽 8 の中に非水電解液が注入される。その後、電槽 8 の開口部を開放した状態で、充放電を 1 サイクル行い、そのとき生成したガスを放出させる。その後、正極端子 10 を有する封口板 9 により、前記開口部が密閉される。

次に、本発明を実施例に基いて具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

まず、実施例および比較例で製造した電池の評価方法について説明する。

#### [充放電サイクル試験]

20℃で、50mAの定電流で、4.2ボルトまで電池を充電し、3ボルトまで放電する充放電サイクルを繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量と100サイクル目の放電容量を測定した。そして、式：

100 サイクル目の容量維持率 (%) =

$100 \times (100 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量})$

から、100 サイクル目の容量維持率を求めた。

[高温保存試験]

20℃で、50 mA の定電流で、4.2 ボルトまで電池を充電し、3 ボルトまで放電する充放電サイクルを繰り返した。そして、11 回目の充電後、電池を 85℃で1週間保存した。次に、保存後の電池の温度が 20℃になってから、3 V まで放電した。そして、そのときの放電容量、すなわち 11 サイクル目の放電容量を測定した。その後、前記充放電サイクルをもう一回行い、12 サイクル目の放電容量を測定した。そして、式：

高温保存後の容量維持率 (%) =

$100 \times (11 \text{ サイクル目の放電容量} / 10 \text{ サイクル目の放電容量})$

から、高温保存後の容量維持率を求めた。また、式：

容量回復率 (%) =

$100 \times (12 \text{ サイクル目の放電容量} / 10 \text{ サイクル目の放電容量})$

から、容量回復率を求めた。

#### 実施例 1 ～ 6

負極活物質である炭素粉末 100 g、結着剤であるスチレンーブタジエンゴム 5 g および適量の石油系溶剤を混合し、ペースト状の負極合剤を得た。これを銅の芯材（集電板）に塗布し、120℃で乾燥し、圧延し、切断して負極を得た。この負極は、炭素粉末 2.5 g を含有している。前記炭素粉末の放電容量は、1 g あたり 350 mAh である。

次に、炭酸リチウムおよび炭酸コバルトを所定のモル比で混合し、900℃で加熱して、正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  を得た。100 メッシ

以下に示す  $\text{LiCoO}_2$  100 g、導電剤である炭素粉末 5 g、結着剤であるポリ 4 フッ化エチレン 8 g および適量の石油系溶剤を混合し、ペースト状の正極合剤を得た。これをチタンの芯材（集電板）に塗布し、乾燥し、圧延し、切断して正極を得た。この正極は、正極活物質を 5 g 含有している。

次に、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの等体積比率の混合液を調製した。そして、前記混合液に過塩素酸リチウムを溶解させた。過塩素酸リチウムの濃度は 1 モル／リットルとした。これに表 1 に示したリン酸エステルを添加し、3 重量％のリン酸エステルを含有する各種非水電解液を得た。

前記負極、前記正極および前記非水電解液を用いて、図 1 に示す円筒型の非水電解液二次電池を組み立てた。電池には、非水電解液を 2.6 ml 注入した。

電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

非水電解液にリン酸エステルを添加しないこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 1 に示す。

表 1

実施例 番号	リン酸エステルの種類	100 サイクル目 容量維持率 (%)	高温保存後の 容量維持 (%)	容量回復率 (%)
1	トリヘプチルホスフェート	81	84	83
2	トリオクチルホスフェート	82	85	84
3	トリノニルホスフェート	80	84	83
4	トリデシルホスフェート	81	83	83
5	トリウンデシルホスフェート	81	84	83
6	トリドデシルホスフェート	80	83	84
比較例 1	—	51	60	65

表 1 に示されるように、3 つの同じ脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステルを非水電解液に添加した電池は、リン酸エステルを非水電解液に添加しなかった電池に比べて、100 サイクル目の容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が飛躍的に向上している。このことから、リン酸エステルに容量低下を抑制する効果があることがわかる。

リン酸エステルは電極表面に吸着していると考えられ、そのリン酸エステルが非水電解液と充電状態の電極との反応を抑制していると考えられる。また、リン酸エステルを添加したことにより、非水電解液の電気化学的な安定性が向上していると考えられる。

また、脂肪族炭化水素基が 7 ～ 12 の炭素数を有する場合、その種類によらず、同程度の効果が得られることがわかる。

さらに、3 つの脂肪族炭化水素基が全て同じではない各種リン酸エステルを用い、実施例 1 と同様の操作を行った。その結果は、比較例 1 に比べて、飛躍的に優れていた。

#### 比較例 2 ～ 5

表 1 に示したリン酸エステルの代わりに表 2 に示したリン酸エステルを用いたこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。充放電サイクル試

験および高温保存試験の結果を表 2 に示す。

表 2

比較例 番号	リン酸エステルの種類	100 サイクル目 容量維持率 (%)	高温保存後の 容量維持 (%)	容量回復率 (%)
2	トリメチルホスフェート	52	59	66
3	トリエチルホスフェート	53	58	67
4	トリヘキシルホスフェート	52	58	66
5	トリートリデカンホスフェート	51	57	62

表 2 に示されるように、脂肪族炭化水素基が 1 ～ 6 または 13 の炭素数を有する場合、3 つの脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステルを用いても、電池性能を十分に改善することができないことがわかる。

#### 実施例 7 ～ 19

表 1 に示したリン酸エステルの代わりに、表 3 に示すリン酸エステルを用いたこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 3 に示す。

表 3

実施例 番号	リン酸エステル の種類	100 サイクル目 容量維持率 (%)	高温保存後の容 量維持率 (%)	容量回復率 (%)
7	ジメチルホスフェート	74	85	85
8	ジエチルホスフェート	76	84	83
9	ジプロピルホスフェート	78	84	87
10	ジブチルホスフェート	79	84	89
11	ジペンチルホスフェート	81	85	88
12	ジヘキシルホスフェート	84	88	91
13	ジヘプチルホスフェート	73	89	91
14	ジオクチルホスフェート	83	89	90
15	ジノニルホスフェート	82	89	91
16	ジデシルホスフェート	83	88	92
17	ジウンデシルホスフェート	83	89	92
18	ジドデシルホスフェート	83	87	91
19	ジフェニルホスフェート	83	82	87
比較例 1	—	51	60	65

## 実施例 20 ～ 31

表 1 に示したリン酸エステルの代わりに、表 4 に示すリン酸エステルを用いたこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 4 に示す。

表 4

実施例 番号	リン酸エステル の種類	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の容 量維持率(%)	容量回復率 (%)
20	メチルヘキシルホスフェート	73	83	87
21	エチルヘキシルホスフェート	72	83	86
22	プロピルヘキシルホスフェート	77	85	87
23	ブチルヘキシルホスフェート	79	86	87
24	ペンチルヘキシルホスフェート	78	86	89
25	ヘプチルヘキシルホスフェート	79	89	91
26	オクチルヘキシルホスフェート	79	88	90
27	ノニルヘキシルホスフェート	79	87	91
28	デシルヘキシルホスフェート	78	87	92
29	ウンデシルヘキシルホスフェート	78	85	90
30	ドデシルヘキシルホスフェート	77	87	91
31	フェニルヘキシルホスフェート	77	84	88
比較例 1	—	51	60	65

表 3 および 4 に示されるように、2つの炭化水素基を有するリン酸エステルを非水電解液に添加した電池は、比較例 1 の電池に比べて、100 サイクル目の容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が飛躍的に向上している。なかでも炭化水素基が 2 つとも 4 ～ 10 の炭素数を有する場合は特に優れている。また、2つの炭化水素基を有するリン酸エステルを用いた場合の方が、3つの炭化水素基を有するリン酸エステルを用いた場合より優れている。また、炭化水素基が互いに同一であるリン酸エステルを用いた場合の方が、炭化水素基が互いに異なるリン酸エステルを用いた場合より優れている。

## 実施例 3 2 ～ 4 4

表 1 に示したリン酸エステルの代わりに、表 5 に示すリン酸エステルを用いたこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 5 に示す。

表 5

実施例 番号	リン酸エステルの種類	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の容 量維持率(%)	容量回復率 (%)
32	モノメチルホスフェート	75	85	89
33	モノエチルホスフェート	74	85	88
34	モノプロピルホスフェート	79	88	89
35	モノブチルホスフェート	81	87	89
36	モノペンチルホスフェート	82	87	91
37	モノヘキシルホスフェート	87	89	93
38	モノヘプチルホスフェート	83	88	93
39	モノオクチルホスフェート	84	88	92
40	モノニルホスフェート	84	88	93
41	モノデシルホスフェート	84	86	93
42	モノウンデシルホスフェート	84	85	92
43	モドデシルホスフェート	85	87	92
44	モノフェニルホスフェート	81	81	85
比較例 1	—	51	60	65

表 5 に示されるように、1つの炭化水素基を有するリン酸エステルを非水電解液に添加した電池は、比較例 1 の電池に比べて、100 サイクル目の容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が飛躍的に向上している。なかでも炭化水素基が 4 ～ 10 の炭素数を有する場合が特に優れている。また、1つの炭化水素基を有するリン酸エステルを用いた場合の方が、2つの炭化水素基を有するリン酸エステルを用いた場合より優れている。

## 実施例 4 5 ～ 5 7

表 1 に示したリン酸エステルの代わりに、表 6 に示すリン酸エステル

混合物を用いたこと以外、実施例 1 と同様の操作を行った。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 6 に示す。

前記リン酸エステル混合物は、1つの炭化水素基を有するリン酸エステルおよび2つの炭化水素基を有するリン酸エステルの等体積比率の混合物である。また、両リン酸エステルの炭化水素基は、すべて同じである。

表 6

実施例 番号	リン酸エステル の種類	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の容 量維持率(%)	容量回復率 (%)
45	モノメチルホスフェート/ジメチルホスフェート	80	89	94
46	モノエチルホスフェート/ジエチルホスフェート	82	89	93
47	モノプロピルホスフェート/ジプロピルホスフェート	85	91	94
48	モノブチルホスフェート/ジブチルホスフェート	87	91	94
49	モノペンチルホスフェート/ジペンチルホスフェート	89	91	96
50	モノヘキシルホスフェート/ジヘキシルホスフェート	90	95	98
51	モノヘプチルホスフェート/ジヘプチルホスフェート	90	93	96
52	モノオクチルホスフェート/ジオクチルホスフェート	90	93	96
53	モノニルホスフェート/ジニルホスフェート	90	92	95
54	モノデシルホスフェート/ジデシルホスフェート	89	94	95
55	モノウンデシルホスフェート/ジウンデシルホスフェート	88	93	95
56	モドデシルホスフェート/ジドデシルホスフェート	89	93	96
57	モノフェニルホスフェート/ジフェニルホスフェート	87	88	91
比較例1	—	51	60	65

表 6 に示されるように、前記リン酸エステル混合物を非水電解液に添加した電池は、比較例 1 の電池に比べて、100 サイクル目の容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が飛躍的に向上している。なかでも炭化水素基が 4 ～ 10 の炭素数を有する場合は特に優れている。また、前記リン酸エステル混合物を用いた場合の方が、1つの炭化水素基を有するリン酸エステルまたは2つの炭化水素基を有するリン酸エステルを単独で用いた場合より優れている。

#### 実施例 58 ～ 65

非水電解液中でのモノヘキシルホスフェートの重量比率を 0.01 ～ 30 重量% の範囲で変化させたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行



った。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 7 に示す。

表 7

実施例 番号	モノヘキシルホスフェートの 重量比率(重量%)	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の容 量維持率(%)	容量回復率 (%)
58	0.01	52	60	64
59	0.1	75	80	89
60	0.5	88	87	90
61	1	89	87	91
62	5	91	90	94
63	10	88	91	93
64	20	87	90	93
65	30	55	60	67
比較例1	—	51	60	65

表 7 に示されるように、非水電解液中でのモノヘキシルホスフェートの重量比率が 0.1 ～ 20 重量% のときに、100 サイクル目の容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が特に優れている。重量比率が 0.1 重量% より低い場合、非水電解液と充電状態の電極との反応を抑制する効果および非水電解液の電気化学的安定性を向上させる効果が小さくなっていると考えられる。また、重量比率が 20 重量% よりも多い場合、非水電解液のイオン導電性などが損なわれていると考えられる。

#### 実施例 66 ～ 73

モノヘキシルホスフェートを添加する代わりに、モノヘキシルホスフェートおよびジヘキシルホスフェートの等体積比率の混合物を加えたこと以外、実施例 58 ～ 65 と同様の操作を行った。充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 8 に示す。

表 8

実施例 番号	モノヘキシルホスフェート/ ジヘキシルホスフェート の重量比率(重量%)	100サイクル目 容量維持率(%)	高温保存後の 容量維持率(%)	容量回復率 (%)
66	0.01	50	60	65
67	0.1	90	92	91
68	0.5	92	93	91
69	1	95	95	95
70	5	95	97	98
71	10	95	96	97
72	20	94	96	97
73	30	53	62	66
比較例1	—	51	60	65

表 8 に示されるように、前記リン酸エステル混合物を用いた場合にも、その非水電解液中での重量比率が 0.1 ～ 20 重量% のときに、100 サイクル目の容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が高いことがわかる。また、前記リン酸エステル混合物を用いた場合の方が、モノヘキシルホスフェートを単独で用いた場合よりも優れている。

#### 実施例 7 4

実施例 1 で用いた正極活物質 100 g にモノオクチルホスフェート 0.5 g を加え、10 分間混合し、110℃で1時間乾燥した。次に、この混合物 100 g、導電剤としての炭素粉末 4 g、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 4 g および溶剤としての N-メチルピロリドン 30 g を混練機で 15 分間混合し、正極合剤を得た。そして、この正極合剤を厚さ 30  $\mu\text{m}$  のアルミニウムの芯材（集電板）にナイフコーターを用いて塗布し、90℃で10分間乾燥し、5000 kgf/cm<sup>2</sup> で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の正極を得た。

負極活物質としての炭素粉末 100 g、結着剤としてのスチレンーブ

タジエンゴム 5 g および適量の石油系溶剤 80 g を混練機で 15 分間混合し、負極合剤を得た。そして、この負極合剤を銅の芯材（集電板）に塗布し、110℃で10分間乾燥し、圧延し、その後さらに110℃で3時間乾燥し、負極を得た。この炭素粉末の放電容量は1 g あたり 350 mAh である。

次に、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの等体積比率の混合液を調製した。そして、前記混合液に六フッ化リン酸リチウムを溶解させて非水電解液を得た。六フッ化リン酸リチウムの濃度は1モル／リットルとした。

前記負極、前記正極および前記非水電解液を用いて、図1に示す円筒型の非水電解液二次電池を組み立てた。電池には、非水電解液を2.6 ml 注入した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表9に示す。

#### 比較例 6

正極の製造において、モノオクチルホスフェート 0.5 g を用いなかったこと以外は、実施例 74 と同様の操作を行った。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表9に示す。

#### 実施例 7 5

実施例 1 で用いた正極活物質 100 g を 0.5 重量%のモノオクチルホスフェートを含有する n-ヘキサン溶液に浸漬し、5分間攪拌した。その後、110℃で1時間乾燥した。そして、乾燥後の正極活物質 100 g、導電剤としての炭素粉末 4 g、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 4 g および溶剤として N-メチルピロリドン 30 g を混練機で 15 分間混合し、正極合剤を得た。そして、この正極合剤を厚さ 30  $\mu$ m の

アルミニウムの芯材（集電板）にナイフコーターを用いて塗布し、90℃で10分間乾燥し、5000 kgf/cm<sup>2</sup>で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、厚さ100 μmの正極を得た。

その正極ならびに実施例74で用いた負極および非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表9に示す。

#### 実施例76

実施例1で用いた正極活物質100 g、導電剤としての炭素粉末4 g、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン4 g、溶剤としてのN-メチルピロリドン30 gおよびジヘキシルホスフェート0.5 gを混練機で15分間混合し、正極合剤を得た。この正極合剤を厚さ30 μmのアルミニウムの芯材（集電板）にナイフコーターを用いて塗布し、90℃で10分間乾燥し、5000 kgf/cm<sup>2</sup>で圧延し、110℃でさらに5時間乾燥し、厚さ100 μmの正極を得た。

その正極ならびに実施例74で用いた負極板および非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表9に示す。

#### 実施例77

まず、モノヘキシルホスフェートおよびジヘキシルホスフェートの等体積比率の混合物を調製した。次いで、前記混合物を0.5重量%含有するn-ヘキサン溶液を調製した。そして、比較例6で用いた正極を前記溶液に5分間浸漬し、110℃で3時間乾燥した。その正極ならびに実施例74で用いた負極と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表9に示す。

### 実施例 7 8

まず、モノヘキシルホスフェートおよびジヘキシルホスフェートの等体積比率の混合物を調製した。次いで、比較例 6 で用いた正極を前記混合物に 30 秒間浸漬し、110℃で 3 時間乾燥した。その正極ならびに実施例 7 4 で用いた負極と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 9 に示す。

### 実施例 7 9

炭素粉末 100 g およびモノヘプチルホスフェート 0.5 g を混合機で 5 分間混合し、その後 110℃で 1 時間乾燥した。乾燥後の炭素粉末 100 g、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 4 g および溶剤として N-メチルピロリドン 30 g を混練機で 15 分間混合し、負極合剤を得た。そして、この負極合剤を厚さ 16  $\mu\text{m}$  の銅の芯材（集電板）にナイフコーターを用いて塗布し、90℃で 10 分間乾燥し、4000 kgf/cm<sup>2</sup>で圧延し、110℃でさらに 5 時間乾燥し、厚さ 150  $\mu\text{m}$  の負極を得た。

この負極板ならびに比較例 6 で用いた正極および非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 9 に示す。

### 実施例 8 0

炭素粉末 100 g を 1.0 重量%のモノヘプチルホスフェートを含有する n-ヘキサン溶液に浸漬し、5 分間攪拌した。その後、110℃で 1 時間乾燥させた。そして、この炭素粉末を用いたこと以外は、実施例 7 9 と同様の電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験お

よび高温保存試験の結果を表 9 に示す。

#### 実施例 8 1

炭素粉末 1 0 0 g、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 4 g、溶剤としての N-メチルピロリドン 3 0 g およびジヘキシルホスフェート 0 . 5 g を混練機で 1 5 分間混合し、負極合剤を得た。この負極合剤を厚さ 1 6  $\mu$  m の銅の芯材（集電板）にナイフコーターを用いて塗布し、9 0  $^{\circ}$  C で 1 0 分間乾燥し、4 0 0 0 k g f / c m <sup>2</sup> で圧延し、1 1 0  $^{\circ}$  C でさらに 5 時間乾燥し、厚さ 1 5 0  $\mu$  m の負極を得た。

この負極ならびに比較例 6 で用いた正極および非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 9 に示す。

#### 実施例 8 2

実施例 7 4 で用いた負極を 1 . 0 重量% のモノヘキシルホスフェートを含有する n-ヘキサン溶液に 5 分間浸漬した。その後、負極を 1 1 0  $^{\circ}$  C で 3 時間乾燥した。

その負極ならびに比較例 6 で用いた正極板と非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試験の結果を表 9 に示す。

#### 実施例 8 3

実施例 7 4 で用いた負極をモノヘキシルホスフェートに 3 0 秒間浸漬した。その後、負極を 1 1 0  $^{\circ}$  C で 3 時間乾燥した。

その負極ならびに比較例 6 で用いた正極および非水電解液を用いて電池を組み立て、評価した。電池の充放電サイクル試験および高温保存試

験の結果を表 9 に示す。

表 9

比較例 番号	100 サイクル目 容量維持率 (%)	高温保存後の 容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
74	80	90	92
75	82	92	96
76	83	93	95
77	85	95	97
78	82	94	95
79	78	92	96
80	80	92	93
81	79	90	91
82	82	92	94
83	80	89	91
比較例 6	53	62	66

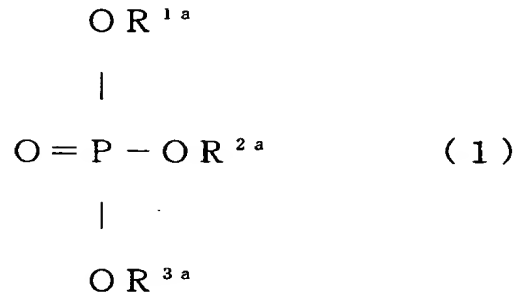
表 9 に示されるように、活物質、電極合剤または電極にリン酸エステルを添加すると、電池の 100 サイクル目の容量維持率、高温保存後の容量維持率および容量回復率が高くなっている。これは、活物質、電極合剤または電極中に含まれるリン酸エステルが、非水電解液と充電状態の電極との反応を抑制しているためと考えられる。

#### 産業上の利用の可能性

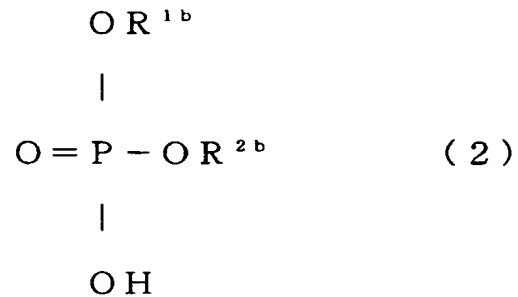
本発明の非水電解液二次電池は、高エネルギー密度であり、充放電サイクルに伴う放電容量の低下が小さく、高温保存時における特性低下も少ない。従って、本発明の工業的意義は大である。

## 請 求 の 範 囲

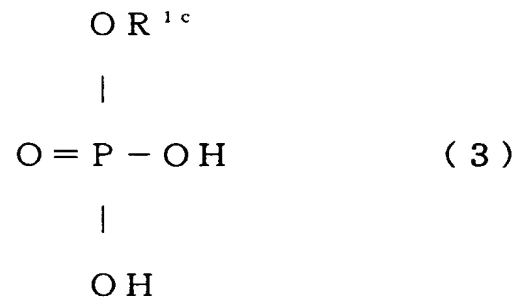
1. 充放電可能な正極と、リチウム塩を含有する非水電解液と、充放電可能な負極とからなり、前記正極、前記非水電解液および前記負極の少なくとも1つが、一般式(1)：



(ただし、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ は、独立して炭素数7～12の脂肪族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステル、一般式(2)：



(ただし、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{2b}$ は、独立して炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す)で表されるリン酸エステルおよび一般式(3)：



(ただし、 $\text{R}^{1c}$ は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化



水素基を表す)で表されるリン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有する非水電解液二次電池。

2. 前記一般式(1)において $R^{1a}$ 、 $R^{2a}$ および $R^{3a}$ よりなる群から選ばれた少なくとも2つが互いに同一であり、および/または前記一般式(2)において $R^{1b}$ および $R^{2b}$ が互いに同一である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。

3. 前記正極、前記非水電解液および前記負極の少なくとも1つが、前記一般式(1)で表されるリン酸エステル、前記一般式(2)で表されるリン酸エステルおよび前記一般式(3)で表されるリン酸エステル(ただし、前記一般式(1)～(3)において $R^{1a}$ 、 $R^{2a}$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{1b}$ 、 $R^{2b}$ および $R^{1c}$ は同じ炭素数を有する。)よりなる群から選ばれた少なくとも2種のリン酸エステル混合物を含有する請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。

4. 前記混合物中での各リン酸エステルの体積比率が30体積%以上である請求の範囲第3項記載の非水電解液二次電池。

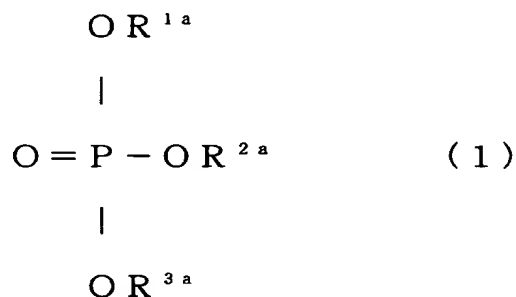
5. 前記正極、前記非水電解液および前記負極の少なくとも1つが、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジヘプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジノニルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジウンデシルホスフェート、ジドデシルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノウンデシルホスフェートおよびモノドデシルホスフェートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のリン酸エステルを含有する請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。

6. 前記非水電解液が0.1～20重量%の前記リン酸エステルを含

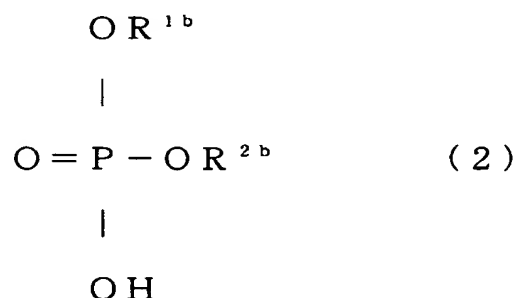
有する請求の範囲第 1 項記載の非水電解液二次電池。

7. 前記充放電可能な正極が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ および $\text{LiFeO}_2$ よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含み、前記充放電可能な負極が、炭素材料、金属リチウム、リチウム合金およびリチウム含有化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む請求の範囲第 1 項記載の非水電解液二次電池。

8. 活物質、導電剤および結着剤からなる電極合剤を調製する工程、前記電極合剤を集電板に塗布して電極を調製する工程および前記電極および非水電解液を用いて非水電解液二次電池を組み立てる工程からなる非水電解質二次電池の製造方法であって、さらに、前記活物質、前記電極合剤および前記電極の少なくとも 1 つに、一般式 (1) :

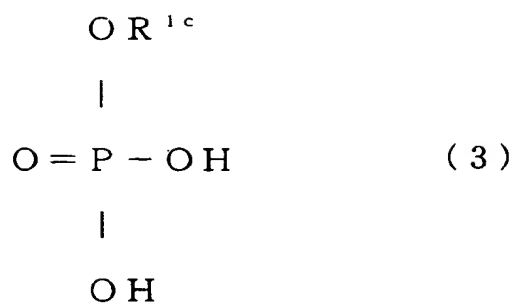


(ただし、 $\text{R}^{1a}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{3a}$ は、独立して炭素数 7 ~ 12 の脂肪族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステル、一般式 (2) :



(ただし、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{2b}$ は、独立して炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステルおよび

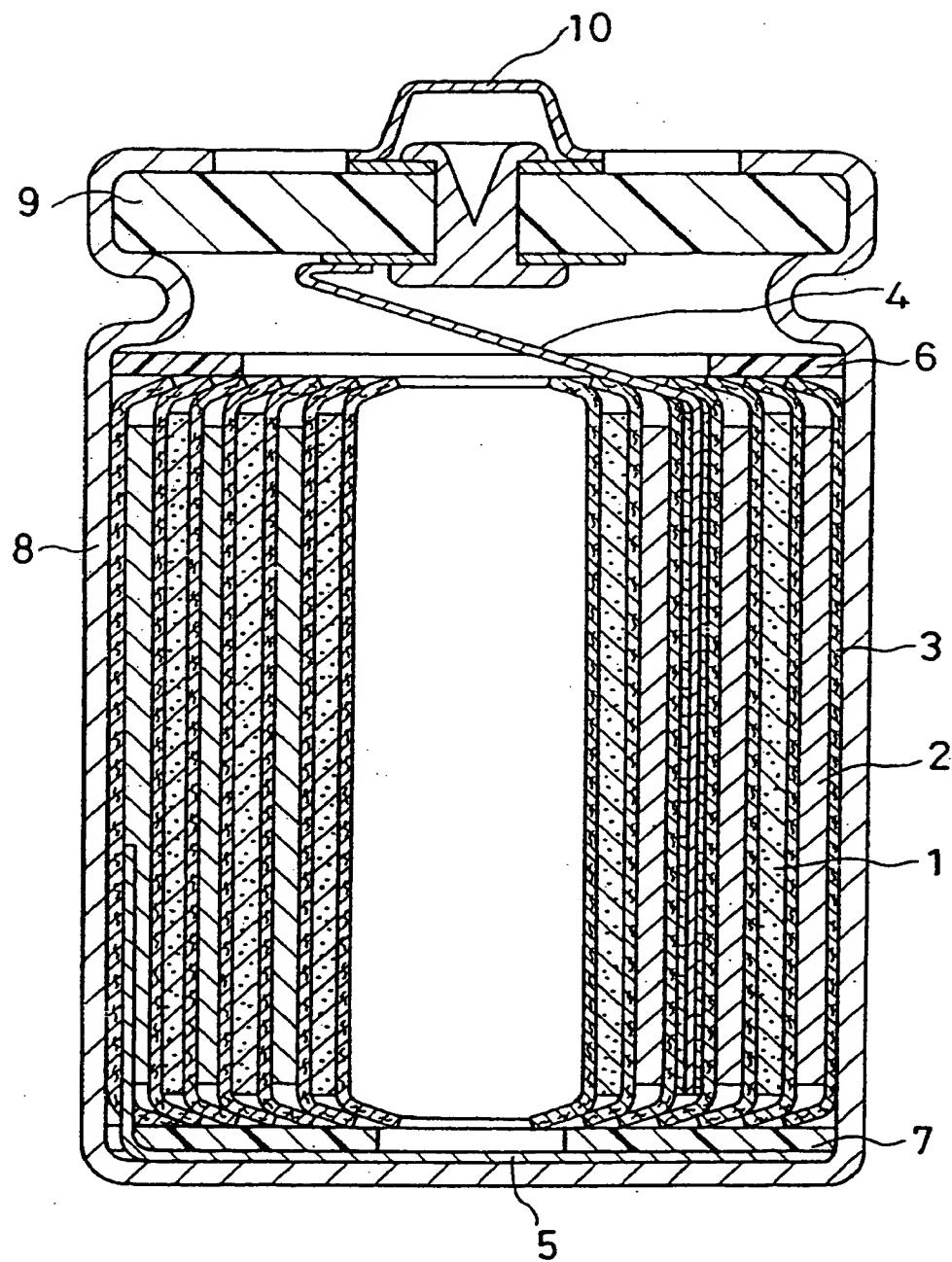
一般式 (3) :



(ただし、R<sup>1c</sup>は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す) で表されるリン酸エステルよりなる群から選ばれた少なくとも1種を添加する工程を有する非水電解液二次電池の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Fig. 1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03581

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/00-4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 917224, A1 (WILSON GREATBATCH LTD.), 19 May, 1999 (19.05.99), Claims; Par. Nos. [0018], [0035] & JP, 11-219711, A (WILSON GREATBATCH LTD.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims; Par. Nos. [0018], [0035]	1-8
X	JP, 10-255839, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25.09.98), Par. Nos. [0006] to [0009] (Family: none)	1-8
EX	JP, 11-233140, A (Sony Corporation), 27 August, 1999 (27.08.99) (Family: none)	1-8
A	JP, 4-184870, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 01 July, 1992 (01.07.92) (Family: none)	1-8
A	WO, 99/18621, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 15 April, 1999 (15.04.99), page 8, line 2 to page 9, line 12 & AU, 9629298, A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 August, 2000 (10.08.00)Date of mailing of the international search report  
29 August, 2000 (29.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03581

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 4/00-4/04、4/36-4/62、10/36-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 917224, A1 (WILSON GREATBATCH LTD.), 19.5月. 1999 (19.05.99), claims, [0018], [0035]段落 & JP, 11-219711, A (ウイルソン グレイトバッチ リミテッド), 10.8月. 1999 (10.08.99), 【特許請求の範囲】及び【0018】、【0035】段落	1-8
X	JP, 10-255839, A (松下電器産業株式会社), 25.9月. 1998 (25.09.98), 【0006】～【0009】(ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.08.00

国際調査報告の発送日

29.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅正之

4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 11-233140, A (ソニー株式会社), 27.8月.1999 (27.08.99) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 4-184870, A (三菱油化株式会社), 1.7月.1992 (01.07.92) (ファミリーなし)	1-8
A	WO, 99/18621, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 15.4月.1999 (15.04.99), 第8頁第2行~第9頁第12行 & AU, 9629298, A	1-8